

20.07.2004 7-52  
PCT/JP2004/008648 WO

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 4月 5日

出願番号  
Application Number: 特願 2004-111045  
[ST. 10/C]: [JP 2004-111045]

出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

REC'D 22 JUL 2004  
WIPO PCT

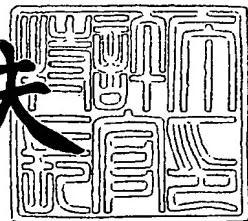
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月 19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2004-3041877

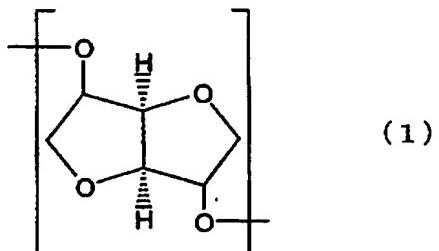
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37420  
【提出日】 平成16年 4月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L101/16  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
【氏名】 大野 文  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
【氏名】 豊原 清綱  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
【氏名】 影山 裕一  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
【氏名】 嶋松 宏昌  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003001  
【氏名又は名称】 帝人株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099678  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 206048  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0203001

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

1, 6-ヘキサンジオールおよび式(1)で表される糖質からの製造可能なエーテルジオール残基を含んでなるポリカーボネートにおいて、当該エーテルジオール残基が全ジオール残基中、65～98重量%を占め、ガラス転移温度が80℃以上であるポリカーボネート。

## 【化1】



## 【請求項 2】

前記エーテルジオール残基として、イソソルビド残基を含んでなる、請求項1に記載のポリカーボネート。

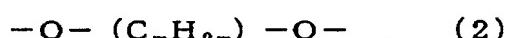
## 【請求項 3】

前記イソソルビド残基が、全ジオール残基中、65～98重量%を占める、請求項2に記載のポリカーボネート。

## 【請求項 4】

1, 6-ヘキサンジオール残基の100重量部に対し、下記式(2)のグリコール残基を合計で50重量部以下含んでなる、請求項1記載のポリカーボネート。

## 【化2】

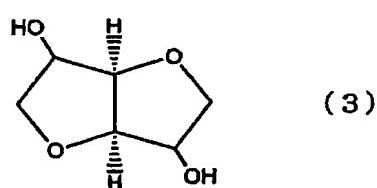


(ただし、mは3～12の整数)

## 【請求項 5】

請求項1記載のポリカーボネートを、少なくとも1, 6-ヘキサンジオールと下記式(3)で表されるエーテルジオールと炭酸ジエステルとを用いて、溶融重合法により製造する、ポリカーボネートの製造方法。

## 【化3】



## 【請求項 6】

重合触媒の存在下、少なくとも1, 6-ヘキサンジオールと前記式(3)で表されるエーテルジオールと炭酸ジエステルとを、常圧で加熱反応させ、ついで、減圧下、180℃以上280℃以下の温度で加熱しながら溶融重縮合させる、請求項5に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【請求項 7】

重合触媒として含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物とからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を使用する、請求項6に記載のポリカーボネートの製造方法。

**【請求項8】**

重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩とを使用する、請求項7に記載のポリカーボネートの製造方法。

**【請求項9】**

前記炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを使用する、請求項5に記載のポリカーボネートの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリカーボネートおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は再生可能資源からも誘導される部分を含有するポリカーボネートに関する。

【背景技術】

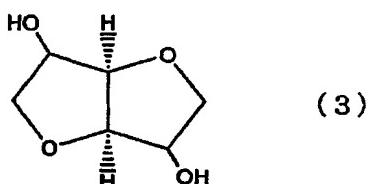
【0002】

一般的にポリカーボネートは石油資源から得られる原料を用いて製造されるが、石油資源の枯渇が懸念されており、植物などの再生可能資源から得られる原料を用いたポリマーの製造が求められている。

下記式(3)に示したエーテルジオールは、再生可能資源、たとえば糖類およびでんぶんなどから容易に作られ、3種の立体異性体が知られている。

【0003】

【化1】



【0004】

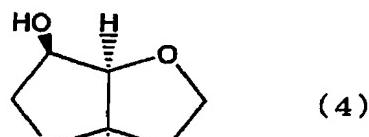
具体的には下記式(4)に示す、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール（本明細書では以下「イソソルビド」と呼称する）、下記式(5)に示す、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール（本明細書では以下「イソマンニド」と呼称する）、下記式(6)に示す、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-L-イジトール（本明細書では以下「イソイディッド」と呼称する）である。

【0005】

イソソルビド、イソマンニド、イソイディッドはそれぞれD-グルコース、D-マンノース、L-イドースから得られる。たとえばイソソルビドの場合、D-グルコースを水添した後、酸触媒を用いて脱水することにより得ることができる。

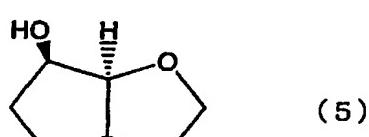
【0006】

【化2】



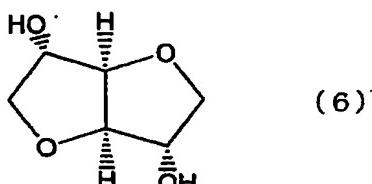
【0007】

【化3】



【0008】

## 【化4】



## 【0009】

これまで上記のエーテルジオールの中でも、特に、モノマーとしてイソソルビドを中心に用いてポリカーボネートに組み込むことが検討されてきた（たとえば特許文献1、非特許文献1、2、3参照。）。

## 【0010】

しかし、その剛直な構造のため、ガラス転移温度や溶融粘度が非常に高くなり、成型加工が困難であるという問題を抱えている。

## 【0011】

また、イソソルビドとさまざまなジフェノールとのコポリカーボネートの製造方法が報告されているが（たとえば、特許文献2、非特許文献4、5、6参照。）、これらの原料は石油由来であるという問題を抱えている。

## 【0012】

一方、脂肪族ジオールより誘導されたポリカーボネートについてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオールから誘導されたポリカーボネートのガラス転移温度はそれぞれ0～5℃、-35℃、-41℃、-50℃である（たとえば、非特許文献7、8参照。）。

## 【0013】

これら脂肪族ジオールは再生可能資源を原料として利用することも可能であるが、その柔軟な構造のため、通常、室温下でオイル状もしくは低融点の固体であり、耐熱性に乏しいという欠点を有しており、よりガラス転移温度の高い共重合体は報告されていない。

## 【0014】

また、イソソルビドと脂肪族ジオールとの共重合ポリカーボネートに関する報告は少ないが、その1つとして1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオールなどの脂肪族ジオールとイソソルビドとの共重合ポリカーボネートが報告されている（たとえば、非特許文献9、10参照。）。

## 【0015】

これらの重合体は交互共重合体またはランダム共重合体で、ガラス転移点はそれぞれ脂肪鎖が長くなるにつれて低下し、65℃または59℃、26℃または20℃、12℃または23℃、-1℃または7℃であることが観測されており、耐熱性に乏しい。

## 【0016】

【特許文献1】 独国特許出願公開第2938464号明細書（特許請求の範囲）

【特許文献2】 特開昭56-110723号公報（特許請求の範囲）

【非特許文献1】 「ズルナールフュアプラクティシュヘミー」（"Journal fuer praktische Chemie"），1992年，第334巻，p. 298～310

【非特許文献2】 「マクロモレキュールズ」（"Macromolecules"），1996年，第29巻，p. 8077～8082

【非特許文献3】 「ジャーナルオブアプライドポリマーサイエンス」（"Journal of Applied Polymer Science"），2002年，第86巻，p. 872～880

【非特許文献4】 「マクロモレキュラーケミストリーアンドフィジックス」（"Macromolecular Chemistry and Physics"）1997年，第198巻，p. 2197～2210

【非特許文献5】「ジャーナルオブポリマーサイエンスパートエイ」（“Journal of Polymer Science: Part A”），1997年，第35巻，p. 1611～1619

【非特許文献6】「ジャーナルオブポリマーサイエンスパートエイ」（“Journal of Polymer Science: Part A”），1999年，第37巻，p. 1125～1133

【非特許文献7】「ジャーナルオブポリマーサイエンス；ポリマーレターズエディション」（“Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition”），1980年，第18巻，p. 599～602

【非特許文献8】「マクロモレキュラーケミストリーアンドフィジックス」（“Macromolecular Chemistry and Physics”）1998年，第199巻，p. 97～102

【非特許文献9】岡田他，文部科学省科学研究費補助金特定領域研究（B）「環境低負荷高分子」再生可能資源からの環境低負荷プラスチックの生産に基づく持続型材料システムの構築第7回公開シンポジウム講演要旨集，2002年，p. 26～29

【非特許文献10】「ジャーナルオブポリマーサイエンスパートエイ」（“Journal of Polymer Science: Part A”），2003年，第41巻，p. 2312～2321

【非特許文献11】ポリカーボネート樹脂ハンドブック 本間精一編 日刊工業新聞社，1992年，p. 21

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0017】

本発明の目的は、再生可能資源から誘導されうる部分を含有し、かつ優れた耐熱性を有する新規なポリカーボネートを提供することにある。

本発明の他の目的は、コスト面で優れ、より簡単に前記ポリカーボネートを製造できるプロセスを提供することにある。

本発明の更に他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるであろう。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

本発明者らは上記従来技術に鑑み、種々の共重合ポリカーボネートの耐熱性について検討した結果、イソソルビドに代表されるエーテルジオールと1, 6-ヘキサンジオールとを共重合させることにより、耐熱性に優れたポリカーボネートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

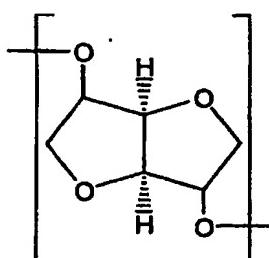
#### 【0019】

即ち本発明の目的は、

1, 6-ヘキサンジオールおよび下記式（1）で表される糖質からの製造可能なエーテルジオール残基を含んでなるポリカーボネートにおいて、当該エーテルジオール残基が全ジオール残基中、65～98重量%を占めるポリカーボネートにより達成される。

#### 【0020】

#### 【化5】



(1)

## 【0021】

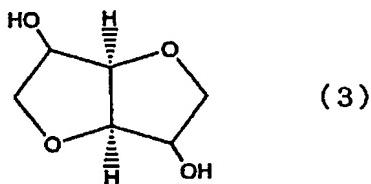
また、本発明には、糖質からの製造可能な原料であるエーテルジオール残基としてイソソルビド残基を含んでなること、イソソルビド残基が全ジオール残基中、65～98重量%を占めること、1,6-ヘキサンジオール残基の100重量部に対し下記のグリコール残基を合計で0～50重量部含んでなり、ガラス転移温度が80℃以上であることも包含される。

## 【0022】

また、本発明の他の目的は、少なくとも1,6-ヘキサンジオールと下記式(3)で表されるエーテルジオールと炭酸ジエステルとを用いた溶融重合法による前記ポリカーボネートの製造方法が提供される。

## 【0023】

## 【化6】



## 【0024】

また、本発明には、重合触媒の存在下、少なくとも前記1,6-ヘキサンジオールと前記式(3)で表されるエーテルジオールと炭酸ジエステルとを、常圧で加熱反応させ、ついで、減圧下、180℃以上280℃以下の温度で加熱しながら溶融重縮合させること、重合触媒として含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を使用すること、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩とを使用すること、炭酸エステルとしてジフェニルカーボネートを使用することが包含される。

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明によれば、再生可能資源である糖質から誘導され得る部分を含有し、かつ優れた耐熱性を有する、新規なポリカーボネートを得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

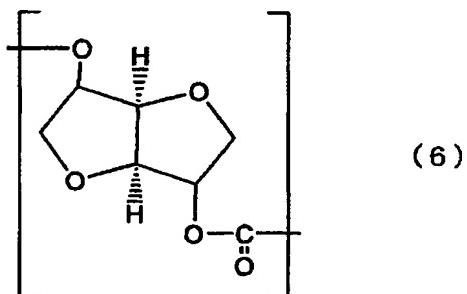
以下に、本発明を実施するための形態につき詳細に説明するが、これらは。なお、これらの実施例および説明は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。本発明の趣旨に合致する限り他の実施の形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。

## 【0027】

本発明にかかるポリカーボネートは1,6-ヘキサンジオール残基および前記式(1)で表されるエーテルジオール残基を含んでなり、エーテルジオール残基が全ジオール残基中、65～98重量%を占める。好ましくは全ジオール残基中、80～98重量%を占める。このポリカーボネートは、式(6)の繰り返し単位部分と式(7)の繰り返し単位部分とを有する。

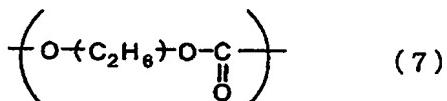
## 【0028】

【化7】



【0029】

【化8】



【0030】

エーテルジオールの含有量がこの範囲よりも少なくなると、得られる樹脂の粘度が下がり、もろいポリマーになる。エーテルジオールの含有量がこの範囲よりも多くなると、ガラス転移温度や溶融粘度が非常に高くなり、成型加工が困難になる。

【0031】

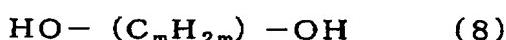
本発明に係わるポリカーボネートにおいて、糖質由来のエーテルジオール残基の量が前記の範囲であれば、1, 6-ヘキサンジオール残基に加えて他のジオール成分の残基が1, 6-ヘキサンジオール残基の100重量部に対して50重量部以下の範囲で共重合されてもよい。

【0032】

たとえば、下記一般式(8)を有する脂肪族アルキレングリコールの残基である、下記一般式(2)などが好ましい。

【0033】

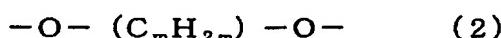
【化9】



(ただし、mは3～12の整数)

【0034】

【化10】



(ただし、mは3～12の整数)

【0035】

本発明のポリカーボネートに用いるエーテルジオールは、前記式(3)の構造を有し、それぞれ前記式(4)、(5)および(6)で表される、イソソルビド、イソマンニド、イソイディッド、などが知られている。

【0036】

これら糖質由来のエーテルジオールは、自然界のバイオマスからも得られる物質で、再生可能資源と呼ばれるものの1つである。イソソルビドは、でんぷんから得られるD-グルコースに水添した後、脱水を受けさせることにより得られる。その他のエーテルジオールについても、出発物質を除いて同様の反応により得られる。

## 【0037】

特に、イソソルビドを原料の一つとして使用した、糖質由来のエーテルジオール残基としてイソソルビド残基を含んでなるポリカーボネートが好ましい。イソソルビドはでんぶんなどから簡単に作ることができるエーテルジオールであり資源として豊富に入手することができる上、イソマンニドやイソイディッドと比べても製造の容易さ、性質、用途の幅広さの全てにおいて優れている。

## 【0038】

本発明のポリカーボネートが、エーテルジオール残基としてイソソルビド残基を含有する場合、イソソルビド残基が、全ジオール残基中、65～98重量%を占めることが好ましい。全ジオール残基中80～98重量%を占めることがより好ましい。

## 【0039】

本発明のポリカーボネートは、ガラス転移温度が少なくとも80℃以上である。ガラス転移温度は成形物の耐熱性や、溶融成形性にとって重要であり、実用的に十分な耐熱性と成形性を維持する為には80℃以上、より好ましくは100℃以上160℃以下である。

## 【0040】

また、本発明のポリカーボネートは、還元粘度が、0.6dl/g以上であることが好ましい。この範囲内にあるときには、十分な機械強度を有する。

## 【0041】

本発明のポリカーボネートの製造方法に用いる炭酸ジエステルとしては、たとえばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられ、なかでも反応性、コスト面からジフェニルカーボネートが好ましい。

## 【0042】

本発明の製造方法では、重合触媒の存在下、原料であるジオールと炭酸ジエステルとを常圧で加熱し、予備反応させた後、減圧下で280℃以下の温度で加熱しながら攪拌して、生成するフェノールを留出させる。原料であるジオールは少なくとも1,6-ヘキサンジオールと前記一般式(3)で表されるエーテルジオールとを含む。系は窒素などの原料、反応混合物、反応生成物に対し不活性なガスの雰囲気に保つことが好ましい。窒素以外の不活性ガスとしては、アルゴンなどを挙げることができる。

## 【0043】

反応初期に常圧で反応させるのは、オリゴマー化反応を進行させ、反応後期に減圧してフェノールを留去する際、未反応のモノマーが留出してモルバランスが崩れ、重合度が低下することを防ぐためである。本発明にかかる製造方法においてはフェノールを適宜系(反応器)から除去することにより反応を進めることができる。そのためには、減圧することが効果的であり、好ましい。

## 【0044】

本発明の製造方法において、エーテルジオールの分解を抑え、着色が少なく高粘度の樹脂を得るために、できるだけ低温の条件を用いることが好ましいが、重合反応を適切に進める為には重合温度は180℃以上280℃以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは230～260℃の範囲である。

## 【0045】

本発明に係わる製造方法では触媒を用いることが好ましい。使用できる触媒は(i) 含窒素塩基性化合物、(ii) アルカリ金属化合物および(iii) アルカリ土類金属化合物等である。これらは一種類を単独で使用しても、二種類以上を併用してもよいが、(i)と(ii)、(i)と(iii)、(i)と(ii)と(iii)の組み合わせで併用することが好ましい場合が多い。

## 【0046】

(i)については好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(ii)については、好ましくはナトリウム塩類であり、中でも2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を用いることが特に好ましい。

## 【0047】

また、本発明のポリカーボネートには、用途に応じて各種の機能付与剤を添加してもよく、例えば熱安定剤、安定化助剤、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、造核剤、重金属不活性剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤などである。

## 【実施例】

## 【0048】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。なお、実施例中の各評価は次のようにして求めた。物性についてはまとめて表1に示す。

## (1) ガラス転移温度の測定：

ガラス転移温度( $T_g$ )の測定は、Dupon社製910示差走査熱量計を用い、窒素ガス気流下、毎分20°Cの速度で昇温して行った。

## (2) 還元粘度の測定：

ポリマーの還元粘度は、フェノール/テトラクロロエタン(体積比50/50)の混合溶媒10mlに対して120mgを溶解して得た溶液の30°Cにおける粘度をウベローデ粘度計で測定した。単位はdl/gである。

## 【0049】

## 【実施例1】

イソソルビド26.3gと1,6-ヘキサンジオール2.4gとジフェニルカーボネート42.8gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび触媒としての2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180°Cで溶融した。

## 【0050】

攪拌下、反応槽内を $13.3 \times 10^{-3}$ MPaに減圧し、生成するフェノールを留去しながら20分間反応させた。次に200°Cに昇温した後、徐々に減圧し、フェノールを留去しながら $4.00 \times 10^{-3}$ MPaで25分間反応させ、さらに、215°Cに昇温して10分間反応させた。

## 【0051】

ついで、徐々に減圧し、 $2.67 \times 10^{-3}$ MPaで10分間、 $1.33 \times 10^{-3}$ MPaで10分間反応を続行し、さらに減圧し、 $4.00 \times 10^{-5}$ MPaに到達したら、徐々に230°Cまで昇温し、最終的に250°C、 $6.66 \times 10^{-5}$ MPaで1時間反応せしめた。還元粘度が0.932dl/gで、ガラス転移温度が145.2°Cのポリマーが得られた。

## 【0052】

## 【実施例2】

イソソルビド24.8gと1,6-ヘキサンジオール3.6gとジフェニルカーボネート42.8gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180°Cで溶融した。

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が0.704dl/gでガラス転移温度が131.2°Cのポリマーが得られた。

## 【0053】

## 【実施例3】

イソソルビド23.4gと1,6-ヘキサンジオール4.7gとジフェニルカーボネート42.8gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180°Cで溶融した。

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が1.139dl/gでガラス転移温度が122.6°Cのポリマーが得られた。

## 【0054】

## 【実施例4】

イソソルビド20.5gと1,6-ヘキサンジオール7.1gとジフェニルカーボネット42.8gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で溶融した。

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が1.168dl/gでガラス転移温度が95.6℃のポリマーが得られた。

## 【0055】

## 【実施例5】

イソソルビド23.4gと1,6-ヘキサンジオール1.2gと1,3-プロパンジオール2.3gジフェニルカーボネット42.8gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で溶融した。

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が1.055dl/gでガラス転移温度が139.4℃のポリマーが得られた。

## 【0056】

## 【比較例1】

イソソルビド17.5gと1,6-ヘキサンジオール9.5gとジフェニルカーボネット42.8gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で溶融した。

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が1.193dl/gでガラス転移温度が71.2℃のポリマーが得られた。

## 【0057】

## 【比較例2】

イソソルビド29.2gとジフェニルカーボネット44.1gを三口フラスコに入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン二ナトリウム塩を仕込んで窒素雰囲気下180℃で溶融した。

実施例1と同様に重合させて、還元粘度が0.457dl/gでガラス転移温度が163.7℃のポリマーが得られた。

## 【0058】

【表1】

	全ジオール残基中の イソルビド残基の割合 (重量%)	1,6-ヘキサンジオール残基100重量部に 対する脂肪族アルキシングリコール残基割合 (重量%)	還元粘度 (dL/g)	ガラス転移温度 (°C)	備考
実施例1	91.7	—	0.932	145.2	
実施例2	87.4	—	0.704	131.2	
実施例3	83.0	—	1.139	122.6	
実施例4	74.1	—	1.168	95.6	
実施例5	87.0	191.3	1.055	139.4	
比較例1	64.7	—	1.193	71.2	
比較例2	100	—	0.457	163.7	ポリマー剛直 成型困難

【書類名】要約書

【要約】

【課題】再生可能資源から誘導されうる部分を含有する、新規なポリカーボネートを提供する。

【解決手段】1, 6-ヘキサンジオール残基および糖質からの製造可能なエーテルジオール残基を含んでなるポリカーボネートにおいて、該エーテルジオール残基が全ジオール残基中65~98重量%を占める。

【選択図】なし

特願 2004-111045

出願人履歴情報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
氏名 帝人株式会社